### ratent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER

: 04339590

PUBLICATION DATE

: 26-11-92

APPLICATION DATE

10-05-91

APPLICATION NUMBER

: 03133389

APPLICANT: CITIZEN WATCH CO LTD;

INVENTOR: SHIMIZU SHOTARO;

INT.CL.

: B23K 35/30 A44C 25/00 B23K 1/00 B23K 1/19 C22C 5/08 C22C 9/00

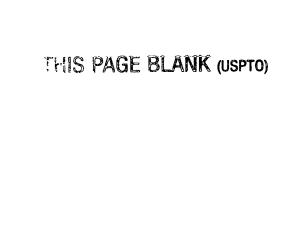
TITLE

: SILVER BRAZING FILLER METAL

ABSTRACT: PURPOSE: To provide the brazing filler metal for joining a gold alloy and a platinum alloy.

CONSTITUTION: This silver brazing filler metal contains 15 to 90% silver(Ag), 3 to 83% copper(Cu), 2 to 10% germanium(Ge), and the balance consisting of at least one kind selected from ≤10% phosphorus (P), ≤8% zinc(Zn), ≤6% tin(Sn), ≤12% gallium(Ga), ≤9% indium (In), ≤7% cadmium(Cd), and ≤2% antimony(Sb). This brazing filler metal is used for forming jewellery combined with the gold alloy and the platinum alloy and has particularly the high joint strength at the boundary with the platinum alloy.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio



### (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平4-339590

(43)公開日 平成4年(1992)11月26日

(51) Int Cl.5		識別記	寻	庁内整理番号	Fi		技術表示箇所
B 2 3 K	35/30	310	В	7362-4E			
A44C	25/00		Z	2119-3B			
B 2 3 K	1/00	3 3 0	M	9154-4E			
	1/19		Z	9154-4E			
	35/30	310	С	7362-4E			
					審査請求	未請求	計 請求項の数2(全 5 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	<del>}</del>	<b>特願平3-1333</b>	89		(71)	出額人	000001960
							シチズン時計株式会社
(22)出顧日		平成3年(1991)5月10日					東京都新宿区西新宿2丁月1番1号
					(72)	発明者	河野辺 浩平
					İ		埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ
							チズン時計株式会社技術研究所内
					(72)	発明者	
							埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ
							チズン時計株式会社技術研究所内
							·
					1		

## (54) 【発明の名称】 銀口ウ材

#### (57)【要約】

【目的】 金合金と白金合金とを接合するためのコウ材を提供すること。

【構成】 銀(Ag) 15~90%、銅(Cu) 3~8 3%、ゲルマニウム(Ge) 2~10%を含有し、残部が10%以下のリン(P)、8%以下の亜鉛(Zn)、6%以下のスズ(Sn)、12%以下のガリウム(Ga)、9%以下のインジウム(In)、7%以下のカドミウム(Cd)、2%以下のアンチモン(Sb)の中から選ばれる少なくとも一種の金属からなる銀口ウ材。

【効果】 金合金と白金合金とを組み合わせた宝飾品の作成に使用され、特に白金合金との界面の接合強度が大きい。

```
- JP4339590 A 19921126
          - 1992-11-26
          - JP19910133389 19910510
   PR
   OPD
         - 1991-05-10
   TI

    SILVER BRAZING FILLER METAL

         - KAWANOBE KOHEI; SHIMIZU SHOTARO
   iN
   PA
         - CITIZEN WATCH CO LTD
         - A44C25/00; B23K1/00; B23K1/19; B23K35/30; C22C5/08; C22C9/00
   IC
         - Silver@ brazing filler material for joining gold@ and alloys together - contains copper@ and germanium and
   ΤI
           phosphorus zinc@, tin@, gallium, indium, cadmium@ and/or antimony@
   PR
         - JP19910133389 19910510
         - JP3064042B2 B2 20000712 DW200038 B23K35/30 004pp
   PN
         - JP4339590 A 19921126 DW199302 B23K35/30 005pp
   PΑ
         - (CITL) CITIZEN WATCH CO LTD
         - A44C25/00 ;B23K1/00 ;B23K1/19 ;B23K35/30 ;C22C5/08 ;C22C9/00
   IC.
        - J04339590 The filler metal comprises 15 - 90 wt. %-silver, 3 - 83 wt. -%-copper, and 1 - 10 wt. -%-germanium,
  AB
           and at least one metal selected from up to 10 wt. -% of phosphorus, up to 8 wt. % of zinc, up to 6 wt. % of tin, up
          to 12 wt. % of gallium, up to 9 wt. % of indium, up to 7 wt. % of cadmium, and up to 2 wt. % of antimony.
             USE - The silver brazing filler metal is used for connecting a gold alloy to a platinum alloy and is used in jewelry
          prodn. The silver brazing filler metal gives high connection strength at the platinum alloy interface. (Dwg.0/0)
  OPD - 1991-05-10
       - 1993-012634 [02]
  AN
                                                         5 PAL 100
       - JP4339590 A 19921126
  PN
  PD
        - 1992-11-26
  AP
        - JP19910133389 19910510
        - KAWANOBE KOHEI; others: 01
  IN
 PA
       - CITIZEN WATCH CO LTD
 TΙ

    SILVER BRAZING FILLER METAL

       - PURPOSE:To provide the brazing filler metal for joining a gold alloy and a platinum alloy.
 AB
       - CONSTITUTION: This silver brazing filler metal contains 15 to 90% silver(Ag), 3 to 83% copper(Cu), 2 to 10%
         germanium(Ge), and the balance consisting of at least one kind selected from <=10% phosphorus (P), <=8%
         zinc(Zn), <=6% tin(Sn), <=12% gallium(Ga), <=9% indium (In), <=7% cadmium(Cd), and <=2% antimony(Sb). This
         brazing filler metal is used for forming jewellery combined with the gold alloy and the platinum alloy and has
         particularly the high joint strength at the boundary with the platinum alloy.
       - B23K35/30 ;A44C25/00 ;B23K1/00 ;B23K1/19 ;C22C5/08 ;C22C9/00
AN
      - ALY046801
       - JP4339590 A 19921126
PN
      - A44C25/00; B23K1/00; B23K1/19; B23K35/30; C22C5/08; C22C9/00
IC

    SILVER BRAZING FILLER METAL

COMP- Ag 6 - 100 %
         Cd 0 - 50 %
        Cu 3.5 - 100 %
        Sb 0 - 2.5 %
        Sn 0 - 8.5 %
        Zn 0 - 9.5 %
BASE - Ag Cu
PRES - Ag Cu Ge
OPT - Cd Ga In P Sb Sn Tl Zn
```

3 合金組成%							E	ロウ接性(注)				
		-	<del></del>		Ge		1	· [	D		, ]	
	No	<u> </u>	Ag	Cu			+	- -  -	0	Α, 1	 В	
!	1	15.0		83.0	2.0		-	+		A		
本	2		15.0	79.0	6.0		+-	이 十	0	-		
} }	3	1	15.0	<b>75.0</b>	10.0			0	<u> </u>	A		
発	4	+	40.0	58.0	2.0			0	0	A,	. B	
	-	+	40. 0	54.0	6.0				0	A		
; }	-	5	40. 0	50.0	10.0			0	С			
明	-	-		33.0	2.0		1	0	0	)	A, B	
i		7	65. 0	<del></del>	6.0		-	0	•	<b>&gt;</b>	A	
2		8	65.0	29.0	-		-	0		5	A	
\ !		9	65.0	25.0	10.0				<del> -</del> -		A, B	
	D: 1	0 90.0		8.0	2.0			0	+	{		
\ \	1	1	90.0	4.0	6.0				-	0	A	
	-	1 2 65		25.	6.6	P 4		<b>.</b>		0	A, B, C	

30 【表2】

[0008]

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀(Ag) 15~90% (重量%、以下 同じ)、銅(Cu)3~83%、ゲルマニウム(Ge) 2~10%からなる銀口ウ材。

【請求項2】 鈕(Ag) 15~90%、銅(Cu) 3 ~83%、ゲルマニウム(Ge)2~10%を含有し、 残部が10%以下のリン(P)、8%以下の亜鉛(2 n), 6%以下のスズ (Sn)、12%以下のガリウム (Ga)、9%以下のインジウム(In)、7%以下の カドミウム (Cd)、2%以下のアンチモン (Sb) の 10 中から選ばれる少なくとも一種の金属からなる銀ロウ 材。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は宝飾品の製造に用いられ る銀口ウ材、特に金合金と白金合金とを接合するための 銀ロウ材に関する。

[0002]

【従来の技術】金色の金合金と、白色の白金合金とを組 み合わせた宝飾品は「ツートーン」あるいは「コンビネ 20 ーション」と呼ばれ、そのデザインの多様性が好まれて いる。金合金(75%Au、18K)の融点は850℃ 前後であり、白金合金 (Pt90%、#Pt900) の 融点は1600℃前後であるから、この両者の温度差が ロウ接作業上の問題となる。一般には融点が800℃以 下の、金合金用ロウ材が用いられているが、これらのロ ウ材に多量に含有されている亜鉛、スズ、カドミウムな どがロウ接作業中に白金と反応を起こし、界面に脆弱な 化合物層を形成する。また、これらのロウ材は白金との 濡れ性も不良である。一方、白金合金用のロウ材として 30 は一般にパラジウム合金が用いられているが、融点が1 000℃以上であるため金合金との接合作業には細心の. 注意と熟練とを要する。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の課題 は、融点が600℃前後であり、金合金および白金合金 のいずれとも濡れ性が良く強固に接合し、耐食性にも優 れたロウ材を開発することである。

[0004]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため 本発明においては銀あるいは銅を主体とする合金に2~ 10%のゲルマニウムを添加することにより融点を下げ てロウ材を構成し、さらにこれに少量のサン、亜鉛、ス ズ、ガリウム、インジウム、カドミウム、アンチモンな どを加えて脱酸効果、流動性、粉砕性などを改良した。

[0005]

【作用】従来の銀ロウ材は銀ー銅系合金に多量の亜鉛を 添加して融点を600℃前後に調整したものであるが、 亜鉛が白金と反応して脆弱な化合物を形成し、耐食性に も劣ることが欠点であった。これに対して銀ー銅系合金 にゲルマニウムを添加すると、比較的少量の添加で融点 が低下し、白金との反応も少ない。

[0006]

【実施例】銀15~90%、銅3~83%、ゲルマニウ ム2~10%からなる合金およびこれに少量のリン、亜 鉛、スズ、ガリウム、インジウム、カドミウム、アンチ モンなどを加えた合計21種の合金と、従来の銀ー銅ー 亜鉛系ロウ材3種とを作成し、その融点、金および白金 に対するロウ接性(濡れ性、流動性、接合強度)、加工 性(細線あるいは粉末にする場合の作業性)について調 べた。これらの合金の組成と、種々の雰囲気で評価した ロウ接性の結果を表1、表2に示す。なお、これらの合 金の融点はいずれも600℃~650℃であった。

[0007]

【表 1】

フロントページの続き

 (51) Int. Cl. 5
 識別記号
 庁內整理番号
 F I

 C 2 2 C
 5/08
 8222-4K

 9/00
 6919-4K

技術表示箇所

6

	T	γ			<del></del>	<del></del>		T
×	1 3	65. 0	19.0	6.0	P 10	0	0	B, C
	14	65. 0	21.0	6.0	Zn 8	0	0	A
発	1 5	65. 0	23.0	6.0	Sn 6	٥	0	A
	16	65. 0	17.0	6.0	Ga 12	0	0	A
期	17	65. 0	20.0	6.0	9 מו	0	0	A
	18	65. 0	22.0	6.0	Cd 7	0	0	A
合	19	65. 0	27.0	6.0	S b 2	0	0	A
	20	65. 0	22.0	6.0	P 4, S n 3	0	0	A, B, C
金	2 1	65. 0	17.0	6.0	P 4, Z n 8	0	0	A, B, C
壯		Ag	Cu	Zn	その他			
較	2 2	30. 0	10.0	35.0	Sn 20 , P 5	0	×	A
例	2 3		35. 0	40. 0	Sn 20 , P 5	0	×	A

注:イ・・・金合金とのロウ接性、ロ・・・白金合金とのロウ接性

(◎・・極めて良好、○・・良好、×・・劣る)

ハ・・・ロウ接雰囲気、

A・・不活性雰囲気(アルゴンまたは窒素)

B・・弱い酸化雰囲気

C・・大気中

[0009]

【発明の効果】多量の亜鉛を含有する従来のロウ材(比較例22、23)においては、不活性雰囲気中での作業を必要とし、なおかつ白金合金に対するロウ接性に劣るが、本発明のロウ材においては金合金、白金合金の両者に対して優れたロウ接性を示し、特に合金番号12、13、20、21などにおいては、大気中での作業も可能である。

【0010】ここで成分限定の理由について説明する。 基本成分である銀と銅の共晶温度は約780℃である が、これにゲルマニウムを添加することにより融点を6 00℃前後に下げることができる。この場合、銀(A g) 15%~90%、飼(Cu) 3%~83%の範囲を越えると固相線と液相線の間隔が広がり、流動性が低下するので上記の範囲が好ましい。銀ー銅系合金にゲルマニウム(Ge)を添加すると、融点を下げると同時に流動性が改善される。特に白金合金に対しては、極めて薄い金属間化合物を形成するので濡れ性が改善される。ゲルマニウム添加の効果は2%以上から認められるが、10%を越えると白金合金との界面に形成される化合物層が厚くなり脆化するので、10%以下が好ましい。

【 0 0 1 1】リン (P), 亜鉛 (Z n)、スズ (S n), ガリウム (G a)、インジウム (I n)、カドミウム (C d), アンチモン (S b) などの添加はいずれも融点の低下に有効であるが、特に脱酸剤として機能し、ロウ材の細線化を可能にするもの (P, S b)、流 40 動性を良くするもの (Z n, S n, G a, I n、C d)、ロウ材の粉末化を容易にするもの (P、S b, I n、S n) などの効果があるがある。しかしながら、請求項2に記載の範囲を越えるとロウ接強度、耐食性などが低下する。